

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-274997
(P2002-274997A)

(43)公開日 平成14年 9 月25日 (2002. 9. 25)

(51)Int.Cl. ⁷ C 3 0 B 29/38	識別記号	F I C 3 0 B 29/38	テーマコード*(参考) D 4 G 0 7 7
---	------	----------------------	----------------------------

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号	特願2001-78246(P2001-78246)	(71)出願人	591007860 株式会社日鉱マテリアルズ 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
(22)出願日	平成13年 3 月19日 (2001. 3. 19)	(72)発明者	甲斐荘 敬司 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式 会社日鉱マテリアルズ磯原工場戸田分室内
		(72)発明者	佐々木 伸一 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式 会社日鉱マテリアルズ磯原工場戸田分室内
		(74)代理人	100090033 弁理士 荒船 博司 Fターム(参考) 4G077 AA03 BE15 DB05 ED05 ED06 TK01 TK06

(54)【発明の名称】 G a N系化合物半導体結晶の製造方法

(57)【要約】

【課題】 G a N系化合物半導体結晶と比較的よく格子整合する希土類13(3B)族ペロブスカイト基板を用いることにより、結晶欠陥が少ないG a N系化合物半導体単結晶を歩留まりよく製造可能な方法を提供する。

【解決手段】 1または2種類以上の希土類元素を含む希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶を基板としてG a N系化合物半導体結晶を成長させる方法において、前記希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶基板の(011)面から1°から4°だけオフアングルさせた面を成長面とするようにした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1または2種類以上の希土類元素を含む希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶を基板としてGa₂N系化合物半導体結晶を成長させる方法において、前記希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶基板の(011)面から1°から4°だけオフアングルさせた面を成長面とすることを特徴とするGa₂N系化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項2】 前記オフアングルの方向は、<100>方向であることを特徴とする請求項1に記載のGa₂N系化合物半導体結晶の製造方法。

【請求項3】 基板として用いられる上記希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶は、希土類元素のうちAl, Ga, Inの少なくとも1種類とNとの化合物であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のGa₂N系化合物半導体結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、発光デバイス、電子デバイスなどの半導体デバイスの製造に用いられるGa₂N系化合物半導体結晶の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】GaN、InGaN、AlGaN、InGaAlN等のGa₂N系化合物半導体(In_xGa_yAl_{1-x-y}N 但し0≤x, y; x+y≤1)は、発光デバイスのみでなく、耐環境性に優れたデバイス、パワーデバイスなどの電子デバイス等の半導体デバイスの材料として期待され、またその他種々の分野で応用可能な材料として注目されている。

【0003】従来、Ga₂N系化合物半導体のバルク結晶を成長させるのは困難であったため、上記電子デバイスには、例えばサファイア等の異種結晶上へのヘテロエピタキシーによってGa₂N等の薄膜単結晶を形成した基板が用いられていた。

【0004】ところが、サファイア結晶とGa₂N系化合物半導体結晶とは格子不整合性が大きいので、サファイア結晶上に成長させたGa₂N系化合物半導体結晶の転位密度が大きくなり結晶欠陥が発生してしまうという問題があった。さらに、サファイアは熱伝導率が小さく放熱しにくいので、サファイア結晶上にGa₂N系化合物半導体結晶を成長させた基板を消費電力の大きい電子デバイス等に用いると高温になりやすいという問題があった。

【0005】そこで、熱伝導率が大きくGa₂N系化合物半導体結晶と格子整合する基板の必要性が一層高まり、ハイドライド気相成長法(以下、HVPEと略する)を利用したELO(Epitaxial lateral overgrowth)法等の研究が急速に進められた。ここでELO法とは、例えばサファイア基板上に絶縁体マスクを形成し、該マスクの一部に開口部を設けて露出したサファイア基板面をエピタキシャル成長の種として結晶性の高いGa₂N系化合

物半導体結晶を成長させる方法である。この方法によれば、マスクに設けられた開口部からGa₂N系化合物半導体結晶の成長が始まりマスク上に成長層が広がっていくので、結晶中の転位密度を小さく抑えることができ、結晶欠陥の少ないGa₂N系化合物半導体結晶を得ることができる。

【0006】しかし、ELO法により得られたGa₂N系化合物半導体結晶ウェハは熱歪みが大きいため、ウェハ製造工程のポリッシングによりサファイア基板を離間させるとGa₂N系化合物半導体結晶ウェハを単体で得ようとするとGa₂N系化合物半導体結晶ウェハが歪んでしまうという問題があった。

【0007】そこで本発明者等は、異種結晶基板の材料の一つとして希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶を用い、且つその{011}面または{101}面を成長面としてGa₂N系化合物半導体をヘテロエピタキシーによって成長させる方法を提案した(WO95/27815号)。なお、ここでいう{011}面または{101}面とは、それぞれ(011)面、(101)面と等価な面の組を表す。

【0008】前記先願の成長技術によれば、例えば希土類13(3B)族ペロブスカイトの一つであるNdGaO₃を基板として、その{011}面または{101}面にGa₂Nを成長させる場合、格子不整合は1、2%程度であり格子不整合性をサファイアやその代替品として用いられるSiCを基板とした場合よりも極めて小さくなる。よって、結晶中の転位密度が低くなるので結晶欠陥の少ないGa₂N系化合物半導体結晶を成長させることができた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記先願の成長方法では、Ga₂N系化合物半導体結晶を成長させる際に基板との格子不整合による結晶欠陥の発生を抑えることができたが、得られたGa₂N系化合物半導体結晶の結晶状態が多結晶になってしまうこともあった。すなわち、前記先願の成長方法では半導体デバイスに適したGa₂N化合物半導体単結晶を歩留まりよく成長させることができない場合があるという問題があった。

【0010】本発明は、Ga₂N系化合物半導体結晶と比較的よく格子整合する希土類13(3B)族ペロブスカイトを基板として用いることにより、結晶欠陥が少ないGa₂N系化合物半導体単結晶を歩留まりよく製造可能な方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するためになされたものであり、1または2種類以上の希土類元素を含む希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶を基板としてGa₂N系化合物半導体結晶を成長させる方法において、前記希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶基板の(011)面から1°から4°だけオ

フアングルさせた面を成長面とすることを特徴とするGa₂N系化合物半導体結晶の製造方法である。

【0012】これにより、結晶欠陥が少ないGa₂N系化合物半導体結晶を成長させることができるとともに、Ga₂N系化合物半導体結晶の単結晶化率が向上するので、半導体デバイスに適したGa₂N系化合物半導体単結晶を歩留まりよく製造することができる。

【0013】また、望ましくは前記オフアングルの方向を<100>方向にするとよい。これにより、Ga₂N系化合物半導体結晶の単結晶化率が特に高くなるので、Ga₂N系化合物半導体単結晶を歩留まりよく製造することができる。

【0014】また、基板として用いられる上記希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶は、希土類元素のうちAl, Ga, Inの少なくとも1種類とNとの化合物であるようにするとよい。例えば、希土類13(3B)族ペロブスカイト結晶として、NdGaO₃結晶を利用することができる。また、結晶成長方法としてはハイドライドVPEが望ましい。

【0015】以下に、本発明を完成するに至った過程について説明する。

【0016】まず、本発明者等は前記先願で提案したGa₂N系化合物半導体結晶の成長方法により得られたGa₂N系化合物半導体結晶の中には、結晶状態が多結晶になっているものがあることに気付いた。つまり、前記成長法ではGa₂N系化合物半導体結晶を成長させる際に基板との格子不整合による結晶欠陥の発生を抑えることができたが、得られたGa₂N系化合物半導体結晶の結晶状態が多結晶になる場合があるため、半導体デバイスの材料に適したGa₂N化合物半導体結晶を製造する方法として実用化することは困難であることが判明した。

*【0017】そこで、本発明者等は前記成長方法にはさらに改良する余地があると考え、前記成長方法により得られるGa₂N系化合物半導体結晶の結晶状態を改善すべく希土類13(3B)族ペロブスカイトの一つであるNdGaO₃基板の成長面に着目して鋭意研究を重ねた。具体的には、前記先願の成長方法ではNdGaO₃基板の(011)ジャスト面を成長面としていたのを、(011)面から所定の角度だけ傾斜したオフアングル面を成長面としてGa₂N化合物半導体結晶を成長させる実験を行った。

【0018】まず、NdGaO₃結晶のインゴットをスライスし、(011)ジャスト面および(011)面から<100>方向に1°～6°傾斜したオフアングル面が成長面となるようにした基板をそれぞれ複数枚用意した。そして、これらのNdGaO₃基板を洗浄してエッチングした後、ハイドライドVPE法によりGa₂N化合物半導体結晶を成長させた。

【0019】その結果、(011)ジャスト面を成長面とした場合の単結晶化率は50%、(011)面から1°傾斜したオフアングル面を成長面とした場合の単結晶化率は80%、(011)面から2°傾斜したオフアングル面を成長面とした場合の単結晶化率は90%、(011)面から3°傾斜したオフアングル面を成長面とした場合の単結晶化率は80%、(011)面から4°傾斜したオフアングル面を成長面とした場合の単結晶化率は70%、(011)面から5°傾斜したオフアングル面を成長面とした場合の単結晶化率は50%、(011)面から6°傾斜したオフアングル面を成長面とした場合の単結晶化率は30%となった(表1)。

【0020】

【表1】

オフアングル	0°	1°	2°	3°	4°	5°	6°
単結晶化率	50%	80%	90%	80%	70%	50%	30%

【0021】この実験より、NdGaO₃基板の(011)ジャスト面を成長面とするよりも、(011)面から<100>方向に1°～4°傾斜したオフアングル面を成長面とした方が単結晶化率が向上することが分かった。

【0022】本発明は上記知見に基づいてなされたもので、この方法により半導体デバイスに適したGa₂N化合物半導体単結晶を歩留まりよく成長させることができる。

【0023】なお、本発明は、NdGaO₃基板にGa₂N化合物半導体結晶を成長させる実験により見出されたものであるが、Ga₂N化合物半導体結晶以外にも、InGa₂N、AlGa₂N等のGa₂N系化合物半導体結晶を成長させた場合も同様の効果が得られる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態※50

※を、NdGaO₃結晶を基板としてGa₂N化合物半導体結晶を成長させる場合について説明する。

【0025】まず、NdGaO₃のインゴットを(011)面から<100>方向に2°傾斜したオフアングル面でスライスして基板とした。このとき、NdGaO₃基板の大きさは50mm径で、厚さは0.5mmとした。

【0026】次に、鏡面研磨したNdGaO₃基板をアセトン中で5分間超音波洗浄を行い、続けてメタノールで5分間超音波洗浄を行った。その後、N₂ガスでブローして液滴を吹き飛ばしてから自然乾燥させた。次に、洗浄したNdGaO₃基板を硫酸系エッチャント(燐酸：硫酸＝1：3、80℃)で5分間エッチングした。

【0027】次に、このNdGaO₃基板をハイドライドVPE装置内の所定の部位に配置した後、N₂ガスを導入しながら基板温度を620℃まで昇温し、GaメタルとHClガスから生成されたGaClと、NH₃ガス

とを N_2 キャリアガスを用いて $NdGaO_3$ 基板上に供給し、約 100 nm の GaN 保護層を形成した。 $NdGaO_3$ は 800°C 以上の高温で NH_3 や H_2 と反応してネオジウム化合物を生成してしまうので、本実施形態ではキャリアガスとして N_2 を用い、成長温度を 620°C の低温で保護層を形成することによりネオジウム化合物が生成されないようにしている。

【0028】次に、基板温度を 1000°C に昇温し、 Ga メタルと HCl ガスから生成された $GaCl$ と、 NH_3 ガスとを N_2 キャリアガスを用いて $NdGaO_3$ 基板上に供給した。このとき、 $GaCl$ 分圧が $4.0 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 、 NH_3 分圧が $2.4 \times 10^{-1} \text{ atm}$ となるようにそれぞれのガス導入量を制御しながら約 $40 \mu\text{m/h}$ の成長速度で 300 分間 GaN 化合物半導体結晶を成長させた。

【0029】その後、冷却速度 5.3°C/min で 90 分間冷却して膜厚が約 $200 \mu\text{m}$ の GaN 化合物半導体結晶を得た。

【0030】得られた GaN 化合物半導体結晶は、結晶欠陥が少なく結晶性に優れた単結晶であった。また、上述した方法により GaN 化合物半導体結晶を作製した場合、 GaN 化合物半導体結晶の単結晶化率は 90% 以上であり、半導体デバイスの材料として適した GaN 化合物半導体単結晶を歩留まりよく成長させることができた。

【0031】以上本発明者によってなされた発明を実施形態に基づき具体的に説明したが、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。例えば、 $\langle 100 \rangle$ 方向に傾ける角度は 2° に限定されず、 $1^\circ \sim 4^\circ$ の範囲

とすることにより本実施形態と同様に単結晶化率を向上させることができる。

【0032】また、成長条件としては、 $GaCl$ 分圧が $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ atm}$ 、 NH_3 分圧が $1.0 \times 10^{-1} \sim 4.0 \times 10^{-1} \text{ atm}$ 、成長速度が $30 \sim 100 \mu\text{m/h}$ 、成長温度が $930 \sim 1050^\circ\text{C}$ 、冷却速度が $4 \sim 10^\circ\text{C/min}$ であることが望ましい。

【0033】また、 GaN 化合物半導体結晶を成長させる場合に制限されず、例えば、 $InGaN$ 、 $AlGaIn$ 等の GaN 系化合物半導体結晶の成長方法に適用しても同様の効果を得ることができる。また、基板として用いられる希土類 $13(3B)$ 族ペロブスカイト結晶は $NdGaO_3$ 結晶に制限されず、 Al 、 Ga 、 In の少なくとも 1 種類を含む希土類 $13(3B)$ 族ペロブスカイト結晶であればよいと考えられる。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、 1 または 2 種類以上の希土類元素を含む希土類 $13(3B)$ 族ペロブスカイト結晶を基板として GaN 系化合物半導体結晶を成長させる方法において、前記希土類 $13(3B)$ 族ペロブスカイト結晶基板の (011) 面から 1° から 4° だけオフアングルさせた面を成長面としたので、結晶欠陥が少ない GaN 系化合物半導体結晶を成長させることができるとともに、 GaN 系化合物半導体結晶の単結晶化率が向上するので、半導体デバイスに適した GaN 系化合物半導体単結晶を歩留まりよく製造することができるという効果を奏する。

DERWENT-ACC-NO: 2003-070400

DERWENT-WEEK: 200643

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Manufacture of gallium nitride
group compound semiconductor
crystal for electronic devices,
involves growing crystal on
specified surface of rare earth
group perovskite crystal at
specified off-angle

INVENTOR: KAINOSHO T; SASAKI S

PATENT-ASSIGNEE: NIKKO GOLD FOIL CO LTD[NIKKN] ,
NIKKO GOULD FOIL KK[NIKKN]

PRIORITY-DATA: 2001JP-078246 (March 19, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 2002274997 A	September 25, 2002	JA
JP 3785566 B2	June 14, 2006	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2002274997A	N/A	2001JP-078246	March 19, 2001
JP 3785566B2	Previous Publ	2001JP-078246	March 19, 2001

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C30B29/38 20060101
CIPP	C30B29/38 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2002274997 A**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - Manufacture of gallium nitride group compound semiconductor crystal involves growing the crystal on (011) surface of perovskite crystal of group 13 containing rare earth element(s) at an off-angle of 1-4 degrees.

DESCRIPTION - The perovskite crystal compound comprises aluminum, gallium, indium and/or nitrogen.

USE - To produce gallium nitride group semiconductor crystal for the production of semiconductor devices and electronic devices such as light emitting device.

ADVANTAGE - The gallium nitride group semiconductor single crystal is produced with high yield and the rate of single crystallization is improved.

TITLE-TERMS: MANUFACTURE GALLIUM NITRIDE GROUP
COMPOUND SEMICONDUCTOR CRYSTAL
ELECTRONIC DEVICE GROW SPECIFIED
SURFACE RARE EARTH PEROVSKITE ANGLE

DERWENT-CLASS: L03 U11

CPI-CODES: L04-A02A1A; L04-B;

EPI-CODES: U11-B03A;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2003-018625

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 2003-054659